

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-184415
(43)Date of publication of application : 28.06.2002

(51)Int.Cl. H01M 4/88
H01M 4/86
H01M 4/90
H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number : 2001-320617 (71)Applicant : GENERAL MOTORS CORP <GM>
(22)Date of filing : 18.10.2001 (72)Inventor : SOMPALLI BHASKAR
GASTEIGER HUBERT
MATHIAS MARK F
SCOZZAFAVA MICHAEL

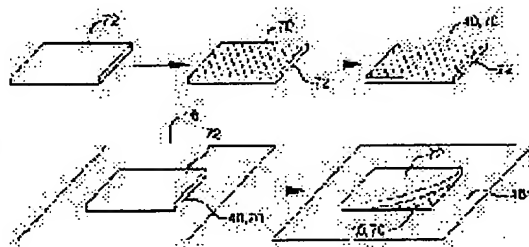
(30)Priority
Priority number : 2000 691745 Priority date : 18.10.2000 Priority country : US

(54) METHOD OF PREPARING MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of preparing a low-cost membrane electrode assembly(MEA) having less electrode defects including, particularly, a phenomenon called mad-cracking.

SOLUTION: The method of preparing the membrane electrode assembly for a fuel cell comprises the steps of using a porous support 72 for controlling the step of drying an electrode and of using a wetting solvent and a non-wetting solvent for controlling the permeation of an ionomer into the porous support. In particular, the method comprises the steps of preparing a porous substrate having a first solvent existing in substrate pores, of applying on the porous substrate a slurry 70 containing an ion transmitting material, a conductive material, a catalyst and a second solvent having relatively less wetting or non-wetting effect on the substrate than the first solvent, and of removing the sufficient solvent from the applied slurry to form an electrode film on the substrate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.10.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-184415

(P2002-184415A)

(43) 公開日 平成14年6月28日 (2002.6.28)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)		
H 0 1 M	4/88	H 0 1 M	4/88	Z	5 H 0 1 8
	4/86		4/86	B	5 H 0 2 6
	4/90		4/90	M	
	8/02		8/02	E	
	8/10		8/10		
審査請求 有 請求項の数27 O L (全 14 頁)					

審査請求 有 請求項の数27 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2001-320617(P2001-320617)	(71) 出願人	590001407 ゼネラル・モーターズ・コーポレーション GENERAL MOTORS CORP ORATION アメリカ合衆国ミシガン州48202, デトロ イト, ウェスト・ランド・ブルバード 3044
(22) 出願日	平成13年10月18日 (2001. 10. 18)	(72) 発明者	バスカー・ソンバリ アメリカ合衆国ニューヨーク州14623, ロ チェスター, イースト・スクワイア・ドラ イブ 107, アパートメント 7
(31) 優先権主張番号	0 9 / 6 9 1 7 4 5	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫 (外5名)
(32) 優先日	平成12年10月18日 (2000. 10. 18)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

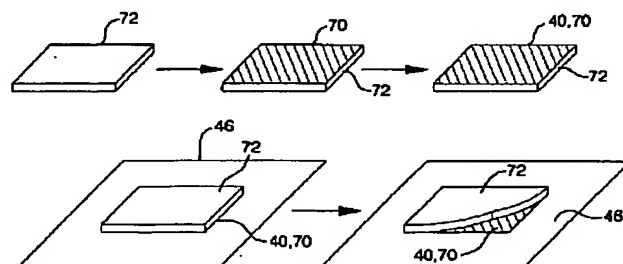
(54) 【発明の名称】 膜電極アセンブリを準備する方法

(57) 【要約】

【課題】 電極の欠陥、特にマッドクラッキングと呼ばれる現象を減少させた、低コストの膜電極アセンブリ

(M E A) を作る方法を提供する。

【解決手段】 燃料電池の膜電極アセンブリを製造する方法が提供される。本方法は、電極の乾燥工程を制御するため多孔性支持体 72 を使用する工程を含み、多孔性支持体へのイオノマーの浸透を制御するため濡らし溶媒及び非濡らし溶媒が使用される。詳細には、本方法は、第 1 の溶媒がその基板孔に存在している多孔性基板を用意し、イオン伝達材料、導電材料、触媒、及び、前記第 1 の溶媒と比較して基板に対し比較的小さい濡らし作用又は非濡らし作用を持つ第 2 の溶媒を含むスラリー 70 を、多孔性基板上に塗布し、塗布されたスラリーから、基板上に電極フィルムを形成するため十分な溶媒を取り除く、各工程を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極を含むアセンブリを準備する方法であって、

第 1 の溶媒がその基板孔に存在している多孔性基板を用意し、
イオン伝達材料、導電材料、触媒、及び、前記第 1 の溶媒と比較して前記基板に対し比較的少ない濡らし作用又は非濡らし作用を持つ第 2 の溶媒を含むスラリーを、前記多孔性基板上に塗布し、
前記塗布されたスラリーから、記基板上に電極フィルムを形成するため十分な溶媒を取り除く、各工程を含む、方法。

【請求項 2】 前記多孔性基板は、編まれた、又は、編まれていない、フッ素置換されたポリマー材料である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 前記多孔性基板は、1 枚の発泡ポリテトラフルオロエチレンである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 前記第 1 の溶媒は、イソプロピルアルコール、n-プロパノール、n-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、エタノール、及び、これらの混合物から構成されたグループから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】 前記第 1 の溶媒は、イソプロピルアルコール、n-プロパノール、n-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、エタノール、及び、これらの混合物から構成されたグループから選択される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】 前記第 1 の溶媒は、イソプロピルアルコールである、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 前記導電材料は炭素であり、前記触媒は金属である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】 前記イオン伝達材料は、過フッ化スルホン酸イオノマーである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】 前記第 2 の溶媒は、メタノール、水、2 乃至 4 の炭素を有する二価アルコール、及び、これらの混合物から構成されたグループから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】 前記第 2 の溶媒は、メタノール、水、2 乃至 4 の炭素を有する二価アルコール、及び、これらの混合物から構成されたグループから選択される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 11】 2 つの電極フィルムが形成され、該フィルムの各々は膜の夫々反対側の面に塗布される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】 電極を含むアセンブリを準備する方法であって、
イオン伝達材料、導電材料、触媒、及び、前記第 1 の溶媒を含む casting スラリーを、多孔性基板上に塗布し、
塗布された casting スラリーから、前記多孔性基板上に電極フィルムを形成するため十分な溶媒を取り除き、

前記第 1 の溶媒と比較して前記基板に対し比較的少ない濡らし作用又は非濡らし作用を持つ第 2 の溶媒を含む、
casting 溶液を、前記フィルム上に塗布し、
塗布された casting 溶液から、前記基板上に電極フィルムを形成するため十分な溶媒を取り除く、各工程を含む、方法。

【請求項 13】 前記多孔性基板は、編まれた、又は、編まれていない、フッ素置換されたポリマー材料である、請求項 12 に記載の方法。

10 【請求項 14】 前記多孔性基板は、1 枚の発泡ポリテトラフルオロエチレンである、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】 前記第 1 の溶媒は、イソプロピルアルコール、n-プロパノール、n-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、エタノール、及び、これらの混合物から構成されたグループから選択される、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】 前記第 1 の溶媒は、イソプロピルアルコールである、請求項 15 に記載の方法。

20 【請求項 17】 前記導電材料は炭素であり、前記触媒は金属である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 18】 前記イオン伝達材料は、過フッ化スルホン酸のイオノマーである、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 19】 前記第 2 の溶媒は、メタノール、水、2 乃至 4 の炭素を有する二価アルコール、及び、これらの混合物から構成されたグループから選択される、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 20】 2 つの電極フィルムが形成され、該フィルムの各々は膜の夫々反対側の面に塗布される、請求項 12 に記載の方法。

30 【請求項 21】 イオン伝達材料、導電材料、触媒、及び、casting 溶液を含む casting スラリーを形成し、
前記 casting スラリーを支持体に塗布し、
電極フィルムを形成するため前記 casting 溶液を除去する、
各工程を含む電極を作る方法であって、
前記支持体として多孔性基板の形態の支持体を選択することを特徴とする、前記方法。

40 【請求項 22】 前記多孔性基板は、第 1 の溶媒によって比較的濡らし可能であり、第 2 の溶媒によって比較的少なく濡らし可能であるか又は濡らし不能であり、前記第 1 の溶媒は、吸収基板を形成するため、前記多孔性基板の孔の中に吸収され、前記 casting スラリーは、前記吸収基板に塗布され、該 casting スラリーの前記 casting 溶液は前記第 2 の溶媒である、請求項 21 に記載の方法。

50 【請求項 23】 前記多孔性基板は、第 1 の溶媒によって比較的濡らし可能であり、第 2 の溶媒によって比較的少なく濡らし可能であるか又は濡らし不能であり、前記 casting 溶液が前記基板に塗布され、次にフィルムを形成するため乾燥され、イオン伝達材料及び前記第 2 の溶媒を含む casting 溶液が乾燥された前記フィルムに塗布され、次

に、塗布された前記鋳造溶液が前記電極フィルムを形成するため乾燥されるとき、前記鋳造スラリーは前記第1の溶媒を有する、請求項21に記載の方法。

【請求項24】 イオン伝達膜と、イオン伝達性及び触媒活性作用を有する電極と、前記電極に取り外し可能に接着され、且つ、編まれた又は編まれていないフッ素置換されたポリマー材料である、多孔性基板と、を、上記順に含むアセンブリ。

【請求項25】 前記多孔性基板は、発泡ポリテトラフルオロエチレンである、請求項24に記載のアセンブリ。

【請求項26】 前記多孔性基板は、前記編まれた又は編まれていないフッ素置換されたポリマー材料である第1の層と、該第1の層に接着された、多孔性ポリマー材料である第2の層と、を含む、請求項24に記載のアセンブリ。

【請求項27】 前記第2の層は、ポリエステル、ポリアミド及びこれらの混合物からなるグループから選択されたポリマー材料である、請求項26に記載のアセンブリ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、PEM/SPE燃料電池に係り、より詳しくは、電極及びこれと結合した膜電極アセンブリを作る方法に関する。

【0002】

【従来技術】電気化学電池は、様々な用途にとって、特に、燃料電池として作動するとき望ましいものである。燃料電池は、内燃エンジンにとって代わるべく電気自動車のパワープラントを含む多数の用途のため提案されてきた。一つの燃料電池の設計は、アノード及びカソードの間のイオン交換を提供するため、固体ポリマー電極膜(SPE)即ち陽子交換膜(PEM)を使用する。ガス状燃料及び液体燃料が、燃料電池内で使用可能である。これらの例は、水素及びメタノールを含む。このとき、水素が好都合である。水素は、燃料電池のアノードに供給される。(空気としての)酸素が、電池酸化体であり、電池のカソードに供給される。電極は、燃料が燃料供給電極に面する膜の表面に亘って分散することを可能にするため、編まれたグラファイト、黒鉛化されたシート、又は、炭素ペーパーなどの多孔性導電材料から形成される。典型的な燃料電池は、USPN5,272,017号及びUSPN5,316,871号(スワシラジヤンら)に記載されている。

【0003】燃料電池の重要な態様は、電気化学反応が発生するところの反応表面、該反応に触媒作用を及ぼす触媒、イオン伝導媒体、及び、質量移送媒体を含む。燃料電池により生成されたパワーのコストは、部分的に、電極及び膜電極アセンブリ(MEA)のコストに依存する。燃料電池により生成されたパワーのコストは、競合

するパワー生成代替手段より大きい。当該電極及びMEAを準備するのにコストがかかるのがその部分的な理由である。しかし、水素ベースの燃料電池から生成されるパワーは、水素が環境上受け入れ可能であり、且つ、水素燃料電池が効率的であるので、望ましい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、上記アセンブリの製造方法を改善し、コストを改善し、及び、燃料電池を、輸送用途にとって更に魅力的なものにすることが望まれている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下に記載されるように、電極の欠陥、特にマッドクラッキングと呼ばれる現象を減少させた、膜電極アセンブリ(MEA)を作る方法を提供する。本発明は、電極を準備するための2つのアプローチ、即ち事前処理アプローチ及び事後処理アプローチを提供する。本方法は、電極を形成するため、塗布されたスラリーを乾燥させる工程に対して多孔性基板を利用する。一つの態様では、スラリーの塗布は、電極フィルムを形成するためスラリーの乾燥工程を調整するように、比較的濡らし作用を及ぼす溶媒(濡らし溶媒)及び濡らし作用を及ぼさない溶媒(非濡らし溶媒)を選択的に使用する工程に関連する。

【0006】事前処理アプローチでは、多孔性支持基板は、溶媒が孔の中に吸収されるように濡らし溶媒で被覆される。スラリーは、イオン伝達材料、導電材料に担持された触媒、及び、多孔性基板に対して濡らし作用を及ぼさない溶媒を備えて形成される。スラリーは、十分に混合され、多孔性支持基板の表面に層として塗布され、フィルムを形成するため乾燥される。このフィルムは膜に塗布され、膜電極アセンブリを形成するように熱及び圧力が加えられる。有利には、本方法は、電極の収縮及びこれに続く電極のクラッキングを防止することによって、よりロバスタな電極を形成するため、乾燥工程を制御する。

【0007】事後処理アプローチでは、本プロセスは、イオン伝達材料、触媒、及び、多孔性基板に濡らし作用を及ぼす溶媒を含むスラリーを形成することによって開始する。このスラリーは十分に混合され、基板の表面に被覆され、層を形成するように乾燥される。乾燥された層は、イオノマー及び基板に対し濡らし作用を及ぼさない溶媒の溶液で保護される。本方法は、乾燥工程を制御することに加えて、有利には、電極のイオノマー含有量のより正確な制御を提供する。このことは、イオノマーが多孔性基板を浸透しない溶媒と共に電極に添加され、よってイオノマーは塗布された層から浸出されず、基板内に至るので、発生する。

【0008】本発明の重要な特徴は、膜電極アセンブリ(MEA)を準備するために、第1の電極、イオン伝達膜及び第2の電極をこの順に備える、多孔性基板を使用

することである。多孔性基板は、夫々の電極に取り外し可能に装着され、これは、製造工程において、電極及びMEAの操作を容易にする。多孔性基板は、蒸気が基板を通過することを可能にすることによって、電極の乾燥工程の制御を向上させ、高温プレスの中に生成された多孔性基板の水蒸気の通過を可能にすることによって、電極の膜への結合を更に良好にする。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態を添付図面を参照して説明する。本発明は、燃料電池で使用するための電極及び膜電極アセンブリを形成する工程に関する。本発明を詳細に説明する前に、燃料電池の基本的エレメント及びMEAの構成部品を理解することが有用である。図1を参照すると、膜電解質及びその中に組み込まれた電極アセンブリ12の組み合わせを備えた電気化学電池10が、分解形態の模式図で示されている。電気化学電池10は、燃料電池として構成される。しかし、本文中で説明された発明は、一般に、電気化学電池に応用可能である。電気化学電池10は、ステンレス鋼の端部プレート14、16、ガス分配を容易にするため開口22、24を備えたグラファイトブロック18、20、ガスカート26、28、各々の接続部31、33を備えた炭素布電流コレクター30、32、並びに、膜電解質及び電極アセンブリ12を含む。グラファイトブロック、ガスカート及び電流コレクターの2つの組、即ち、18、26、30及び20、28、32は、ガス及び電流輸送手段36、38と各々称される。アノード接続部31及びカソード接続部33は、他の燃料電池を含み得る外部回路と相互接続するため使用される。

【0010】電気化学燃料電池10は、ガス状反応物を含み、そのうちの1つが、燃料源37から供給される燃料であり、他方が源39から供給される酸化体である。源37、39からのガスは、夫々のガス及び電流輸送手段36及び38を通して、MEA12の反対側へと拡散する。夫々のガス及び電流輸送手段36及び38は、導電性ガス分配媒体とも称される。

【0011】図2は、本発明に係るアセンブリ12の概略図を示している。図2を参照すると、多孔性電極40は、燃料側でアノード42を形成し、酸素側でカソード44を形成する。アノード42は、固体ポリマー電解質(SPE)膜46により、カソード44から分離される。SPE膜46は、燃料電池10内の反応を容易にするためイオン輸送を提供する。本発明の電極は、そのような輸送のため本質的に連続的な重合接触を提供するため、電極及びイオノマー膜の間の密接な接触により陽子を輸送する。従って、電池10のMEA12は、第1及び第2の両表面50、52が間隔を隔てた状態で膜46を持ち、該膜46の厚さは、表面50、52の間の中間膜領域53の厚さである。各々の電極40、即ち、アノード42及びカソード44は、表面50、52の対応す

る1つにおいて、膜46に十分に接着される。

【0012】1実施形態では、各々の電極40（アノード42、カソード44）は、膜46の各々の側で、夫々の第1及び第2のテフロン（登録商標）処理された（ポリテトラフルオレエチレンで被覆され、しみ込まれた）グラファイトシート80、82を更に含む。（図3に示すように）アノード活性材料は、膜の第1の表面50と、第1のシート80との間に配置される。カソード活性材料は、第2の表面52と、第2のシート82との間に配置される。各々のテフロン（登録商標）加工シート80、82は、約0.019cm乃至0.033cm（7.5乃至13ミル）の厚さである。

【0013】本発明の個体ポリマー電極(SPE)膜46は、イオン伝達材料として当該技術分野で周知されている。典型的なSPE膜は、米国特許番号4,272,353号及び3,134,697号、並びに、「電源ジャーナル」、第29巻（1990年）の367〜387頁に記載されている。

【0014】SPE膜即ちシートはイオン交換樹脂膜である。これらの樹脂は、それらのポリマー構造の中にイオンを含むグループを備えており、該グループのうち1つのイオン成分は、ポリマーマトリックスにより固定され即ち保持され、少なくとも1つの他のイオン成分が、固定成分と静電的に連係された移動容易で置換可能なイオンである。適切な条件下で他のイオンと置換される移動容易性イオンの能力は、これらの材料にイオン交換特性を分かち与える。

【0015】イオン交換樹脂は、構成分子のうち一つがイオン成分である、該構成分子の混合物を重合化することにより準備することができる。正イオン交換の一つの幅広いクラスである、陽子伝達性樹脂は、所謂、スルホン酸正イオン交換樹脂である。スルホン酸の膜では、正イオン交換グループは、スルホンによりポリマーバックボーンに取り付けられたスルホン酸遊離基水和物(hydrated sulfonic acid radicals)である。

【0016】これらのイオン交換樹脂の膜又はシートへの形成は、当該技術分野で周知されている。好ましい型式は、過フッ化スルホン酸(perfluorinated sulfonic acid)ポリマー電解質であり、該電解質中では、膜構造全体がイオン交換特性を有する。これらの膜は、市販されており、市販されているスルホン酸過フッ化炭化水素(sulfonated perfluorocarbon)の陽子伝達膜の典型的な例は、ナフィオン(Nafion)の商標名でE. I. デュポン・ダ・ニューモラス&Cにより販売されている。他のものは、アサヒガラス及びアサヒ化学会社により販売されている。そのような陽子伝達膜は、例えば、構造体のモノマーにより特徴付けることができる。

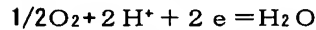
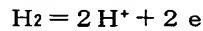
【0017】

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 及び

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{SO}_3\text{H}$

本発明の電気化学的燃料電池10では、膜46は、移動容易性イオンとして H^+ イオンを有する、正イオン透過性の陽子伝達膜である。燃料ガスは水素であり、酸化体は、酸素即ち空気である。電池反応全体は、水素の水への酸化であり、アノード42及びカソード44における各々の反応は、以下の通りである。

【0018】



水素が燃料ガスとして使用されるので、電池反応全体の生成物は、水である。典型的には、生成物としての水は、酸素側の電極40であるカソード44で捨てられる。典型的には、水は、単なる流れにより、或いは、蒸発により、逃げていく。しかし、所望ならば、水が形成されたとき該水を収集して電池から取り出して運ぶための手段を設けてもよい。

【0019】電池内の水管理は、重要であり、電気化学燃料電池10の長期間にわたる良好な作動にとってキーとなるものである。電流を運ぶ燃料電池10のポリマー電解質膜4内部の水含有量の空間的変動は、アノードからカソードへ陽子(H^+)が輸送されるときの水の電気的浸透性引きずり効果、カソードにおける酸素還元反応による水の生成、入口ガス流れの加湿条件、及び、カソードからアノードへの水の「戻り拡散(back-diffusion)」から生じる。水管理技術及びこれに関連した電池設計は、米国特許番号5,272,017号('017)及び5,316,871号('871)に記載されており、各々は、これらを参照することによって、その全体を本願明細書中に組み込まれる。水管理は、燃料電池作動にため重要な態様であるが、これと等しく重要なものは、燃料及び酸化体の電極を通して良好な分布及び移動を達成することである。この目標を達成するため、比較的均一な多孔性構造を備え、良好な構造的無欠性を有する電極を持つことが重要である。かくして、本発明は、乾燥状態の間に電極の過剰の「マッドクラッキング(mud-cracking)」を有意に減少させるプロセスを用いた膜電極アセンブリの製作を指向する。マッドクラッキングは、電極フィルムが乾燥プロセスの間に形成されるとき、電極の表面にかなりの裂け目が形成されるところである。ほとんどの触媒層は、何らかの度合いのマッドクラッキングを示している。しかし、過剰のマッドクラッキングは、裸眼で見ることができ、通常、乾燥の間に、支持体から薄層に剥がれ落ちる結果を生じさせる。乾燥という用語は、本文中で使用されるとき、電極フィルムを形成するため、塗布された鋳造スラリー即ち鋳造溶液から十分な溶媒を取り除く工程に言及する。

【0020】本発明は、炭素を含む触媒基板と、水素酸化及び燃料電池10内で生じる酸素還元反応の要求に従って該触媒を分配しローディングする工程と、を提供する。更に加えて、効果的な陽子輸送は、電極40を膜4

6に埋め込むことにより提供される。従って、電池10のMEA12は、膜46を有しており、該膜の第1及び第2の両表面50、52が間隔を隔て、その厚さが該表面50、52の間の中間膜領域53である。各々の電極40、即ち、アノード42及びカソード44は、表面50、52の対応する各々1つにおいて、膜46に良好に接着される。本発明により形成された電極の良好な多孔性及び構造的無欠性は、MEAの形成を容易にする。

【0021】図4に示されるように、電極40の各々は、非常に細かく分割された触媒粒子62を担持する細かく分割された炭素粒子60の対応するグループと、該炭素粒子と混合された陽子伝達材料64と、から形成される。アノード42を形成する炭素粒子60が、カソード44を形成する炭素粒子60と異なることを着目されたい。更に加えて、アノード42でローディングした触媒は、カソード44でローディングした触媒とは異なり得る。炭素粒子及び触媒ローディングの特性は、アノード42及びカソード44に対して異なるが、2つの電極40の基本的構造は、他の点では、図2から取られた図4の拡大部分で示されるように、一般には類似している。

【0022】 H^+ イオンを反応用触媒62に伝達するための連続的な経路を提供するためには、陽子(正イオン)伝達材料64は、電極40の各々を通して分散され、炭素及び触媒粒子60、62と混合され、触媒粒子により画成される複数の孔内に配置される。従って、図4では、陽子伝達材料64は、炭素及び触媒粒子60、62を取り囲んでいることが理解できる。

【0023】炭素粒子は、小孔を画成し、これらの小孔の中には、炭素粒子内の孔の形態の内部孔が存在する。他の孔は、隣接する炭素粒子の間の隙間である。内部孔は、約2ナノメートル(nm)即ち20オングストロームより小さい等価半径(サイズ)を一般に有する微細孔として言及される。外部孔は、約2ナノメートルを超え、且つ、約20ナノメートル即ち約200オングストロームまでの等価半径(サイズ)を一般に有する、中間孔として言及される。炭素粒子の単位質量当たりが存在する全表面積は、 m^2/gm で表される、BET表面積として言及される。BET表面積は、質量当たりが存在する、中間孔及び微細孔の両方を説明する。本文中で使用されるように、1つ又はそれ以上の「孔」は、中間孔及び微細孔の両方に言及し、特に示されない限り、内部孔及び外部孔の両方に言及する。

【0024】MEAは、反応体の間、即ち、燃料及び酸化体、並びに、触媒の間の接触を最大にするため効率的なガス移動及び分布を必要とする。この領域は、多孔性触媒層であり、触媒粒子、電導性材料の粒子、及び、イオン化伝達材料の粒子を含む。乾燥された多孔性触媒層は、一旦鋳造溶媒が除去されると、電極となる。良好な電極を特徴付ける3つの基準は、触媒層へのガスアクセ

ス、電気的連続性及びイオノマーへの陽子アクセスである。典型的なイオノマーは、過フッ化スルホン酸ポリマーであり、MEAを作る際に使用される典型的なイオノマーは、ナフィオンである。MEAの電極構造の多孔率は、そのようなシナリオにおいて、これらの目的を達成する際の重要な構成要素となる。溶媒という用語は、本文中で使用されるとき、本発明のプロセスで使用される液体に言及する。これらの液体は、多孔性基板に対する、濡らし作用 (wetting)、比較的少ない濡らし作用 (relatively less wetting)、或いは、濡らし作用無し (non-wetting) というように、その使用態様に従って特徴付けられる。与えられた液体は、本発明のプロセスで使用される他の液体と混合できる。これらの液体は、スラリーの個々の構成要素を溶かしても、溶かさなくてもよいが、溶媒という用語は、本発明で使用される様々な液体を指し示すため使用される。例えば、イオノマーなどの構成要素は溶媒により溶かされ得るが、炭素及び触媒は、溶かされない。

【0025】本発明は、塗布された触媒スラリーを乾燥するための制御された多孔率を備えた多孔性基板を使用することによって、多孔性電極を生成する。多孔性支持体即ち基板は、鋳造溶媒の乾燥即ち蒸発の率を調整し、これによって電極フィルムを形成する。

【0026】多孔性支持体は、好ましくは、微細多孔性基板である。多孔性基板は、0.01ミクロン乃至3.0ミクロンの範囲に亘る多孔サイズを持ち得る。このとき、0.01乃至2.0ミクロンが望ましい範囲であり、0.05乃至0.3ミクロンが好ましい範囲である。好ましい微細孔支持体は、発泡PTFE (ePTFE) フィルム又は所望の多孔率及び孔サイズを持つPTFE (ポリテトラフルオロエチレン) フィルムである。PTFEは、テフロン (登録商標) としても知られている。そのような多孔性支持体は、スラリーから溶媒を除去するための十分なサイズの孔を有するが、スラリー粒子が支持体の中に輸送されるのを防止するのに十分小さい。発泡ポリテトラフルオロエチレン、並びに、その多孔特性及び特性は、米国特許番号3,953,566号に記載されており、これを参照することにより、その全体が本明細書に組み込まれる。他の微細孔構造体は、任意の編まれた又は編まれていない多孔性材料を含み、該材料に対しては、該電極は低い接着性能を有する。これは、非スティック物質 (non-stick substance) で被覆された材料を含む。微細多孔性基板は、好ましくは、液体水には不浸透性であり、又は、液体水では比較的濡らし不能であるが、C₂及びより高次のアルコールにより浸透可能且つ濡らし可能である。多数の溶媒の使用により制御が達成され、該溶媒のうち少なくとも1つが基板を透過し、該溶媒のうち少なくとも1つが基板を透過しない。0.01ミクロンから3.0ミクロンの範囲、好ましくは、0.05乃至0.3ミクロンの範囲にある孔

サイズの基板が、この目的のため使用される。微細多孔性基板の厚さは、望ましくは、10乃至250ミクロン、好ましくは、25乃至100ミクロンの範囲にある。しかし、非常に薄い基板は、取り扱いが難しく、十分な構造上の剛性を欠いている。薄い微細孔基板の取り扱いを容易にするため、該基板を、適切な裏張り材料、即ち、ポリエステル又は多孔性ポリアミドにより支持することもできる。この場合、微細多孔性基板は、1ミクロン程度に薄くすることができる。裏張り材料も多孔性であるべきであるが、かなり大きい孔を持つことができる。微細孔基板は、好ましくは、約200℃までの温度で、その無欠性を維持するように選択される。裏張り材料は、約200℃までの温度で、その無欠性、構造及び微細孔基板への接着を維持するように選択されるのが好ましい。

【0027】多孔性支持体の更なる特徴は、その上にフィルムを形成するため塗布され、乾燥された触媒スラリーを参照して理解される。触媒スラリーは、しばしばインクと称され、これらの用語は、本文中で交換可能に使用される。混合物という用語は、本文中で使用されるとき、混合された物質の組み合わせに言及しており、混合物、スラリー、又は、溶液のいずれかをカバーするように意図されている。スラリーという用語は、通常、液層であって該液層内の液体が溶媒であるところの連続的な流体相内に浮かび且つ溶解されていない材料が存在する混合物に言及している。溶液という用語は、溶媒内に溶解された溶質が存在し、これによって2又はそれ以上の異なる物質を含む単一相を形成する、混合物に言及している。触媒スラリーは、陽子伝達ポリマーの溶液であり、本文中でイオノマー (例えばナフィオン) と称され、導電性材料、典型的には炭素の粒子及び触媒粒子を備える。触媒支持体は、典型的には導電性材料、即ち炭素であり、触媒は典型的には金属である。好ましい触媒は、例えば、プラチナ (Pt)、パラジウム (Pd)、Pt及びモリブデン (Mo) の金属混合物、Pt及びコバルト (Co) の金属混合物、Pt及びルテニウムの金属混合物、並びに、Pt及びスズ (Sn) の金属混合物を含む。イオノマーは、典型的には、選択された溶媒で、所望の初期濃度で入手され、追加の溶媒が、イオノマーの濃度をスラリー中の所望の濃度に調整するため追加される。スラリーは、オプションで、ポリテトラフルオロエチレンを含む。触媒及び触媒支持体は、例えば超音波処理 (ultra-sonication) 又はボールミリング (ball-milling) などの技術によりスラリー内に分散される。典型的なスラリー中の平均塊サイズは、50nm乃至500nmの範囲内にある。パフォーマンスの僅かな変動は、生成された粒子サイズの範囲における不一致に起因して、異なる分散技術により作られたスラリーと連係される。このため、典型的な基板孔サイズは、典型的な触媒支持粒子サイズより小さくなくてはならず、好

ましくは、粒子サイズ分布のより低い範囲より更に小さい。更に加えて、より大きい孔は、孔内への吸収或いは孔を通した漏洩により、コーティング用インクからのイオノマーの損失へと導く。

【0028】図5は、触媒層70で被覆された発泡PTFE72を示している。触媒スラリーは、触媒の予め選択された濃度で、転写を形成するため1つ又はそれ以上の層で多孔性基板72上に広げられる。触媒層は、触媒層70の頂部74から多孔性支持体72を通した溶媒の蒸発によって乾燥する。矢印により示されたように、蒸発は、両方向で起こる。これは、溶媒の蒸発のための増加した表面積を提供し、溶媒が触媒層から除去されなければならない距離を減少させ、かくして、触媒層は、より均一に乾燥される。より均一な乾燥工程は、形成された電極フィルム内のマッドクラッキングの発生をかなり減少させる。溶媒の選択は、この両方向の蒸発を得る上のファクターであり、従って、当該プロセスは、異なる工程で、濡らし及び非濡らし溶媒を使用することを指令する。スラリー中の溶媒に応じて、室温から100℃までの範囲に亘る温度で、塗布されたスラリーは乾燥され、溶媒は、該スラリーから除去される。IR（赤外）ランプを、乾燥工程を容易にするため使用してもよい。乾燥工程は、真空の援助の下で実行されてもよい。

【0029】塗布されたインク内の溶媒は、インク/微細多孔性基板のインターフェース73を通して、並びに、インク/空気インターフェース76を通して、蒸発することができるので、均一な触媒層が、乾燥工程の後、基板上に生成される。この調整された乾燥工程は、よりロバストな触媒層を形成する。次に、該触媒層は、例えば、約1.7~3.8Mpa（250~550psi）の上昇した圧力の下で、ナフィオンに対するガラス遷移温度である約135℃又はそれ以上の温度で、高温プレスによりポリマー電解質膜に結合される。この温度では、イオノマー（ナフィオン）は、流れ始め、この圧力に起因して、形成された多孔性構造体の中に首尾よく行き渡る。ガラス遷移温度を超える温度で加工処理することによって、電極及び膜の間で良好な結合が形成される。これは、遷移プロセスが、乾燥された触媒層、即ち、電極フィルムを膜に塗布する工程、及び、基板から剥がす工程を伴うので転写（decal）と呼ばれている。転写のための微細多孔性PTFE基板の追加された利点は、PTFE基板への電極フィルムの弱い接着に起因して、触媒層の膜への良好な転移にある。膜は、典型的には、室温で水を含む。高温プレスする間に、この水の中には蒸発するものもあり、並びに、残余の溶媒が電極中に残される。転写転移のため多孔性支持体を使用することの追加の利点は、電極内に形成され、高温プレスの間に膜にある蒸気が、多孔性支持材料を通して逃げるができるということである。これは、電極の膜への改善された結合及び接着を生じさせる。

【0030】当該プロセスは、図6に示されている。第1に、支持体72が用意される。インク70の層が支持体72に追加される。インク70は、乾燥され、乾燥されたインク70は電極40を形成する。電極40、70を備えた支持体72は、電極40、70が支持体72及び膜46の間にある状態で、膜46に高温プレスされる。高温プレスに引き続いて、支持体72は、膜46から剥がされ、膜46上に乾燥された電極フィルムが残る。前述したように、基板の選択に関連性のある因子は、電極の比較的低い接着性、多孔サイズ、及び、全プロセスで使用される濡らし溶媒及び非濡らし溶媒の相対量を含む。弱い接着は、膜への電極の結合の後に基板が電極から剥がされることを確実にするためである。多孔サイズは、溶媒の除去を可能にすると共に、基板へのイオノマーの吸収を制限する際に重要である。これは、機械的な装着を制限する。濡らし溶媒及び非濡らし溶媒の使用は、基板を通した溶媒の除去を制御すると共に、孔に運ばれるイオノマーの量を制限する。

【0031】微細多孔性基板の使用は、本発明の特徴である。微細多孔性基板は、溶媒の除去のためのインク/微細多孔性基板のインターフェースを提供する。微細多孔性構造体を通した乾燥工程の制御は、多孔性基板への濡らし及び非濡らしを作用する溶媒の使用により達成される。濡らし溶媒という用語は、本文中で使用されるとき、基板を濡らす溶媒、即ち、自発的に基板の孔に吸収されるか、又は、貫通する溶媒に言及する。非濡らし溶媒という用語は、本文中で使用されるとき、基板を濡らさない溶媒、即ち、多孔性基板内に吸収されず、且つ、貫通もできない溶媒に言及する。非濡らしという用語及び非貫通という用語は、交互に交換可能に使用される。濡らし及び非濡らしに対する代替の説明は、各々、多孔性基板を浸透する溶媒の能力に関する貫通及び非貫通である。典型的には、例えばフッ化炭化水素ポリマー（fluorinated hydrocarbon polymer）類、又は、過フッ化ポリマー（perfluorinated polymer）類、特に、PTFEなどの低表面エネルギー材料が、基板のために使用される。それらは、高温プレスの間に、膜への触媒層の比較的容易な転移を可能にするからである。これらの基板に対し濡らし作用を及ぼす溶媒は、C₂、並びに、より高次のアルコール、例えばエタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、s-ブチルアルコール（sec-butyl alcohol）、t-ブチルアルコール（tert-butyl alcohol）、及び、それらの混合物を含む。好ましい濡らし溶媒は、イソプロピルアルコール、及び、主要な構成成分としてイソプロピルアルコールを供えたアルコール溶液を含む。濡らし溶媒が多孔性基板内に備えられる態様は、様々に変えることができる。多孔性基板は、その中に含まれる溶媒を用いて準備してもよく、或いは、本文中で説明されるように、当該プロセスの間に溶媒を添加してもよ

い。非濡らし作用を及す市販の溶媒は、高い表面張力を有し、水、グリコールおよびそれらの混合物を含む。グリコールの中で、所望されるものは、エチルグリコール、プロピレングリコール及びブチレングリコールである。これらは、C₂乃至C₄の二価アルコール、即ち、2乃至4の炭素を有する、二価アルコールである。好ましいグリコールは、エチレングリコールである。好ましい非濡らし溶媒は水である。多孔性PTFEの場合には、メタノールが濡らし及び非濡らし溶媒の間の中にある。それは自発的に吸収されないが、僅かな圧力の印加により吸収され得るからである。非濡らし溶媒/メタノール混合物は、本発明で説明される多孔層内にイオノマー分布の正確な制御を達成するように設計することができる。本発明の目的のため、メタノールは、C₂又はより高次のアルコールより比較的少ない濡らし作用を及ぼすと考えられる。他の溶媒が利用可能であるが、室温に近い、或いは、室温より僅かに高い温度で蒸発可能である溶媒が好ましい。溶媒の選択は、イオノマーに損傷を与えない温度における、例えば揮発性、蒸発能力、及び、蒸発率といった基準に基づいている。高温プレスの前に電極を形成するプロセスは、最終的に製造される電極の完全無欠性を維持するため、イオノマーのガラス遷移温度以下で進行するのが好ましいと考えられる。従って、有用な溶媒は、約200℃以下の沸点、望ましくは約150℃以下の沸点を有する溶媒、及び、好ましくは、約110℃以下の沸点を有する溶媒である。互いに対する溶媒同士の溶解性も別に考慮される。濡らし溶媒は、多孔性基板を通した輸送のため、非濡らし溶媒を溶解させるのが好ましい。

(処理) 触媒層の分散物は、例えばバルカンXC-72などの高表面炭素に担持された貴金属触媒と、溶媒中の例えばナフィオン（デュポンフッ化生成物、NC）などのイオノマー溶液との混合物から構成される。市販の溶媒は、例えば、プロパノール、エタノール、メタノール、水の異性体又は通常体のアルコール類、或いは、水及びアルコール類の混合物を含む。要求事項は、溶媒が室温で蒸発可能であるということである。発泡PTFEフィルムは、水及びメタノールに不浸透性であるが、より高次のアルコール（例えばエタノールなど）には浸透可能である。浸透性及び不浸透性溶媒は、溶媒の侵入、及び、ナフィオンをePTFEフィルムに運ぶ溶媒を制御する良い方法を提供するため使用される。この侵入現象は、触媒層内のイオノマー含有量、即ちイオノマー損失を決定する。スラリー中の非濡らし溶媒の含有量が高い場合、ほとんどのイオノマーは、触媒層内に残る。スラリー中の非濡らし溶媒の含有量を制御することは、それが触媒層の乾燥率及び侵入度合い、並びに、ナフィオンの多孔性支持体への引き続く損失を決定するため、非常に重要である。その結果として、非濡らし溶媒の含有量は、触媒層の構造的無欠性及び電極内のナフィオン含

有量に影響を及ぼす。高い非濡らし溶媒の含有量は、不均一な乾燥に起因して、触媒層のマッドクラッキングへと導き、そのロバストネスをかなり低下させる。低い非濡らし溶媒の含有量は、ナフィオンの支持体への浸出の増加へと導く。ナフィオンは触媒及び触媒支持体をイオノマーと一緒に支持する結合を提供しているため、ナフィオンの損失が大きすぎると、構造的な支持を減少させる。

【0032】 上述した溶媒効果に基づくと、2つの異なるプロセスが同定される。その両方のプロセスは、転写のイオノマー膜への高温プレス（図7）の後、ほぼ同じMEAを提供する。膜電極アセンブリは、多孔性基板層が剥がれる前には、図7に示されるように見える。アセンブリは、各々の側に電極40、70を備えた電解質膜46、及び、各々の電極40、70に配置された支持材料72を含む。多孔性支持層を備えた膜電極アセンブリは高温プレスされ、電極40、70及び膜46の間に強固な結合を形成する。多孔性基板材料72は、燃料電池内の膜電極アセンブリの使用前に除去される。当該処理は、MEAの製造におけるアノード及びカソードの製作に応用可能である。前述したように、裏張り材料78は、多孔性支持体に関して使用可能である。これは図8に示されている。裏張り材料78は、微細多孔性基板72に接着しなければならない。非常に薄い多孔性基板72は、1ミクロンのオーダーの厚さにあるとき、取り扱いが困難となる。多孔性裏張り材料78は、強固な支持を持つ層を追加し、電極アセンブリから基板を除去するプロセスの間に、裏張り層が微細多孔性基板72との接着を維持するように十分な結合を維持しなければならない。この結合は、全プロセスを通して、多孔性基板と多孔性裏張り材料との間で維持されなければならない。高温プレス工程の間に得られる温度に耐えなければならない。これは、多孔性基板を剥がす前に、第1の多孔性裏張り層78、第1の多孔性基板層72、第1の電極40、イオン伝達膜46、第2の電極40、第2の多孔性基板層72及び第2の多孔性裏張り層78を、この順に含む構造を形成する。

(プロセスA-事前処理のアプローチ) 典型的には、本発明の方法に係る事前処理のアプローチを用いるとき、シートの形態にある、比較的非接着性材料の基板が用いられ、イオノマー、触媒及び電導性触媒支持体を含む触媒スラリーの層のための支持を提供する。典型的な材料は、多孔性テフロン（登録商標）材料としてより良く知られている、発泡ポリテトラフルオロエチレン（ePTFE）である。多孔性テフロン（登録商標）材料は、強化するため焼結される必要があり、或いは、その代わりに、支持体として使用される下層シート材料を持つ必要がある。下層支持材料が使用される場合、下層支持材料は、多孔性、即ち布状（clothlike）でなければならない。

【0033】触媒スラリーの形成は、炭素上に担持された、1グラムのオーダーの5乃至80重量%の触媒活性材料、例えば炭素上のPt、及び、非濡らし又は比較的非濡らし溶媒を備える、8グラムのオーダーにある1乃至30重量%のイオノマーを含む。この場合、メタノールが使用される。メタノールは、ePTFE支持体に濡らし作用を及ぼさないか、又は、より少なくしか濡らし作用を及ぼさないからである。従って、支持体へのイオノマーの浸出は、減少される。炭素上の触媒ローディング（荷重）重量%は、特定の用途の必要性及び要求に従って選択される。炭素に対するイオノマーの重量比は、0.20:1乃至2.0:1の範囲にあり、好ましくは、0.25:1乃至1:1の範囲である。

【0034】プロセスAに対して、例1により示されるように、炭素に対するイオノマーの重量比0.8:1で実験が実行された。スラリーでは、液体に対する固体の比率は、0.15:1乃至0.35:1の範囲、即ち、スラリー中の固体の重量では、13%乃至27%の範囲にある。好ましい範囲は、0.2:1乃至0.3:1であり、スラリー中の固体の重量では、16%乃至23%である。プロセスAに対して、比率0.25:1で実験が実行された。与えられた詳細に関しては、メタノールがスラリーの重量にして約80%を構成し、触媒、イオノマー及び炭素が残りの20%を構成する。

【0035】ePTFE支持体の事前処理は、触媒層を塗布することができる前に必要となる。イソプロピルアルコール（IPA）が豊富なナフイオン溶液（～1重量%）又はIPAは、最初、スクリーン印刷（screen-printing）、塗装（painting）、又は、噴霧（spraying）のいずれかの手段により支持体に被覆される。IPAは、ePTFEに対して濡らし溶媒であると考えられている。事前処理を用いて、支持体の孔はIPA、又は、少量のナフイオンを持つIPAで満たされる。次に、触媒スラリーは、まだ濡れている事前処理された支持体に被覆される。支持体の孔のIPAは、ナフイオンを制御し及び低下させることによりその浸出を援助する。IPA及びナフイオンを用いた、ePTEの支持体下方の孔の飽和は、触媒層上方のナフイオン含有量を制御することを援助すると考えられる。IPAは、支持体上の薄い層内の触媒スラリーの拡大を容易にする。ePTFEフィルムは、コーティングが開始される前に部分的に焼結されるべきである。焼結は、膜を、より剛性にし、及び、乾燥プロセスの間の収縮に対する耐性をもたせる。スラリーは、例えば、スクリーン印刷、又は、マイヤーロッドコーティング（Mayer-rod coating）などの任意のコーティング技術により多孔性ePTFE支持体に塗布される。メタリングロッド（metering rod）を用いたコーティングとしても知られている、マイヤーロッドコーティングは、スクリーン印刷即ちコーティングプロセスの技術分野で周知されている。5乃至25 μ m又は

それ以上の範囲の厚さを備えるコーティングは、容易に得られ、マイヤーロッドコーティングにより、焼結されたePTFE膜上で乾燥される。多孔性基板は、75乃至300 μ mの範囲の厚さを有する。支持体の孔サイズは、0.01乃至1.5 μ m、の範囲にあり、良好な転写転移を提供するため、好ましくは、0.07乃至0.2 μ mの範囲にある。

【0036】乾燥工程は2つの工程で実行される。コーティングすると直ちに、転写体は、約10分間に亘って25℃で乾燥される。室温で、又は、IRランプの下で乾燥する工程は、触媒層内の全ての溶媒を無くすのに十分である。乾燥工程の後、転写体は、固体容積を決定するため、重みを加えられる。ここで、イオノマーの支持体への浸出は、より乾燥された、ロバストな触媒層を得るためには典型的なものである。IPAを用いた初期事前処理は、イオノマー浸出を制限し調整する上で助けとなる。

【0037】転写体の形成に続いて、転写体が、膜に対して高温プレスされる。膜は、例えば過フッ化スルホン酸ポリマーなどのイオノマーである。膜及び転写体は、例えば146℃において、約3.45Mpa（500psi）でプレート間をプレスされる。プレスされる膜は、膜及び電極の間の良好な結合のため該膜のガラス遷移温度を超えて加熱されなければならない。

【0038】電極及び膜を高温プレスするための特定の条件は、膜材料の選択に応じて変動する。高温プレス工程は、例えば、約120℃から約190℃までの温度で、約1～12分間に亘って、約1.38～6.9Mpa（約200psi乃至約1000psi）の圧力で実行することができる。

【0039】高温プレス工程は、好ましくは、例えば約140℃から約160℃までの温度で、約2～8分間に亘って、約2.1～約4.1Mpa（約300psi乃至約600psi）の圧力で実行することができる。

【0040】好ましい代替例では、第2の転写体が同時に膜に塗布される。転写体は、膜の反対側にも塗布される。高温プレス工程の間に転移されるナフイオンの質量は、転写体に塗布されるインクのナフイオンの質量より50%まで小さくてもよい。触媒及び触媒支持体の転移は95%より良好である。これは、コーティング時の重量ゲイン測定、及び、高温プレス後の転写体内のナフイオン含有物のための酸性ベースの滴定により確認された。この詳細事項により生産された乾燥電極層は、約85重量%までの触媒及び触媒支持体、及び、約15重量%のイオノマーから作られる。

【0041】多孔性支持体は、高温プレス後の任意時刻に除去することが可能である。支持体は、支持体を僅かに冷却することを可能にした後、単に、剥がされるだけでよい。本発明は、図示された次の例によって更に説明されるが、本発明は、これに限定されるものではない。

(例1)

1. 微細多孔性構造を有する、p T F E (テフロン (登録商標)) の発泡フィルムが焼結され、基板として使用された。基板は、80~90%の多孔率を持ち、0.2ミクロンの平均孔サイズを持っていた。
2. 触媒スラリーが、X C - 7 2 パルカン (Vulcan) カーボン (マサチューセッツ、ナティックのE-T e k 社) 上に担持された20重量%のP t の1グラム、及び、10重量%のナフィオン溶液 (ソリューション・テクノロジー) の8グラムを含んで形成された。溶液中の溶媒はメタノールであった。24時間に亘るボールミリング作業が、200ナノメートル (0.2ミクロン) 付近に緊密に分布されるサイズを備えた粒子を生成した。
3. 基板が、1重量%のナフィオンを含む、イソプロピルアルコール (I P A) のコーティングで事前処理された。
4. 触媒スラリーがなおまだ濡れている事前処理された基板上に被覆された。この事前処理は、基板上で触媒スラリーを広げるという目的を持つ。
5. 触媒スラリーが、約10分間に亘って約25℃で乾燥された。次に、全ての溶媒が無くされるまで、赤外線ランプの下で乾燥された。乾燥された転写体は、固体容積を決定するため重みを加えられた。
6. 転写体が、4~5分間、約3.45M p a (約500p s i g) の圧力の下で146℃で膜に対して高温プレスされた。膜は、1100の等価重量で50ミクロンの厚さを持っていた。
7. 多孔性支持体が、高温プレスの後、剥がされた。図2に示されたように、膜電極アセンブリが本方法により生成された。

【0042】代替として、ナフィオンを、e P T F E 支持体に塗布された触媒層上に塗布することもできる。本方法 (プロセスB) は、以下で説明されるように、触媒層上のイオノマーのローディングを制御することができる点多用途である。

(プロセスB-事後処理アプローチ) I P A が e P T F E 支持体を通して濡らし作用を及ぼし、該支持体内にしみ込むことが知られているので、触媒分散物は、触媒、及び、溶媒としてのI P A 中のイオノマーとを含む。炭素上に担持された、5~80重量%の触媒活性材料の1グラムのオーダー、1~30重量%のイオノマー溶液の9グラムのオーダー、及び、濡らし溶媒又は濡らし溶液の5グラムのオーダーにおいて、これらは触媒スラリーを構成するため使用される。それにより、与えられた詳細事項に対して、アルコール類は、典型的な濡らし溶媒であり、トータルの液体含有量のうち60%を構成し、水は残りの40%を構成する。プロセスAにおけるものと同じ分散技術が、この場合にも使用される。

【0043】炭素上の触媒ローディング (荷重) 重量%は、特定の用途の必要性及び要求に従って選択される。

ローディングを効果付ける因子は、支持材料の単位重量当たりの多孔率及び表面積を含む。典型的には、その範囲は5乃至80重量%である。実験上の比較のため、20重量%が選択される。

【0044】炭素に対するイオノマーの比率は、0.20:1乃至2.0:1の範囲内にあり、好ましい範囲は、0.25:1乃至1:1である。プロセスBに対しては、炭素に対するイオノマーの比率が0.8:1で、実験が実行された。スラリー中では、液体に対する固体の比率は、約0.06:1乃至0.15:1の範囲にあり、即ち、スラリー内の固体の重量にして約5%乃至約14%である。好ましい範囲は0.08:1乃至0.12:1であり、スラリー内の固体の重量にして約7%乃至約11%である。プロセスBに対しては、0.107:1の比率で、実験が行われた。

【0045】再び、スクリーン印刷及びマイヤーロッドコーティングのような技術が、e P T F E 支持体に触媒分散体を塗布するため使用される。支持体の事前処理は、この場合には必要でない。触媒分散体中のI P A に起因して、支持体へのイオノマーの浸出が存在する。

【0046】プロセスAにおけるものと同じ乾燥処理がこの処置においてもなされる。赤外線ランプを用いた乾燥工程が推奨される。引き続き加工処理がなされる前に転写体を完全に乾燥する処置が取られるべきである。もしそうしなければ、転写体は、収縮する傾向がある。

【0047】転写体が乾燥された後、比較的濡らし作用がないか或いは少ない溶媒中のイオノマー溶液が、所望された最終的なイオノマー荷重ローディングの通りに、乾燥された触媒層に塗布される。イオノマー溶液は、電極を貫通するが、比較的少ない濡らし作用か或るいは濡らし作用の無い溶媒の存在に起因して、支持体に浸透しきらない。転写体は、再び室温で乾燥され、イオノマー荷重及び触媒荷重を決定するため重みが加えられる。触媒層内のイオノマー分布は、水に対するメタノールの比率により、制御される。高いメタノール濃度は、触媒層の完全な浸透へと導く。多重コーティングも可能である。

【0048】プロセスAにおけるものと同じ高温プレス条件が、本プロセスにおいても使用される。再び、ナフィオンの損失は、触媒インク中の損失の40~50%の範囲にある。

(例2)

1. 微細多孔性構造を有する、P T F E の発泡フィルム (テフロン (登録商標)) が焼結され、基板として使用された。基板は、0.2ミクロンの平均孔サイズで80~90%の多孔率を持っていた。

2. 触媒スラリーが、X C - 7 2 パルカンカーボン (マサチューセッツ、ナティックのE-T e k 社) 上に担持された20重量%のP t の1グラム、及び、5重量%のナフィオン溶液 (デラウェア、デュボン、S E - 5

112)の9グラムを含んで形成された。溶液中の溶媒は、60%が水、35%がアルコール類(メタノール、IPA等)であった。イソプロピルアルコールの追加の5グラムが、アルコール含有量をトータルの液体含有量の60%まで上昇させるため添加された。24時間に亘るボールミリング作業が、200ナノメートル(0.2ミクロン)付近に緊密に分布されるサイズを備えた粒子を生成した。

3. 触媒スラリーが基板にコーティングされた。

4. 触媒スラリーが10分間に渡って25℃で乾燥され、全ての溶媒が無くなるまで赤外線ランプの下で乾燥された。転写体を完全に乾燥することを確実にするための処置が取られるべきである。

5. 転写体がナフィオン溶液を用いて上塗りされた。溶媒は、ナフィオンが触媒層を通して浸出することを可能にするが、ナフィオンが支持体に浸出することを防止するためメタノールである。大方、ナフィオンは、所望された通りに、この態様で添加することができる。

6. 転写体が全ての溶媒が除去されるまで室温で再乾燥された。乾燥された転写体は、固体容積を決定するため重みを加えられた。

7. 転写体は、4~5分間、約3.45Mpa(約500psi)の圧力の下で、146℃で膜に対して高温プレスされた、膜は、1100の等価重量に関して50ミクロンの厚さを持っていた。

(MEAの性能)図9は、両方のプロセスA及びBから作られたMEAの性能を示している。MEA準備技術の従来又は現存する方法における文献からのデータも同図に示されている。MEAは、MEAのアノード側及びカソード側の両方で2.7気圧でガス反応物(燃料及び酸化体)の圧力でテストされた。燃料は、H₂であった。酸化剤は空気であった。H₂及び空気の両方が加湿され、これらのガスは、1.3/2.0(H₂/空気)の化学量論比で流された。上述した化学量論比(1.3H₂/2.0空気)を、ユーティリゼーション(utilization)の観点で更に理解することができる。供給流入されたガスの量(モル数)は、燃料電池が作動していない場合、流出されるガスの量に等しいであろう。燃料電池が作動中には、流出するガスの量は、流入するガスより少なくなることが観察される。電池内の反応物ユーティリゼーションは、様々な理由に起因して、常に1より小さくなるからである。所望の反応力学を維持するために、反応で利用されるよりも多くのガスが供給される。ユーティリゼーションは、 $[(H_2, in) - (H_2, out)] / (H_2, in)$ となろう。このため、化学量論値=1/ユーティリゼーションとなろう。例えば、H₂のユーティリゼーションは、1モルが燃料電池内を通過される場合、0.77モルであり、化学量論値は、1/0.77に等しく、即ち、1.3H₂に等しい。

【0049】しかしながら、例えば作動圧力、反応物化

学量論値、及び、膜の厚さ若しくは等価重量等のパラメータなどの試験条件は、各々の場合に対して異なっていることを明記しておくべきである。それにも拘らず、性能は、同じPtローディングに対して非常に似ていると観察することができる。実際、プロセスA及びBのMEAは、0.2A/cm²より高い電流密度において優れた性能を示している。水溢れ状態の問題が重要となる、より高い電流密度では、プロセスA及びBにより作られたMEAは、参照MEAよりも、例外的に、良好に実行する。

【0050】MEAの現存する準備方法との比較の目的のため、炭素上のPtの20重量%のローディング値が使用された。0.2mgPt/cm²/電極のローディング値における20重量%Pt/バルカンXC-72触媒(E-Tek)を使用した場合、プロセスA及びBに対する最適なナフィオンローディング値は、0.5mgナフィオン/cm²/電極のオーダーにあることが見出された。しかし、この最適なナフィオンローディング値は、触媒の性質(電気化学的なPtの表面積)に依存する。他の重要な電極パラメータ、例えば触媒層の厚さ、イオノマー(及び膜)の等価重量、及び、膜の厚さが、性能に影響を及ぼすパラメータであることも明記すべきである。

【0051】本発明は、幾つかの利点を有する。これらの利点の中には、電極のより制御された乾燥工程のために多孔性基板を使用すること、並びに、MEAの製造におけるより低い加工処理温度が挙げられる。従来技術の方法は、例えばテフロン(登録商標)で被覆され、しみ込まれたガラス繊維のファブリックなど、溶媒に対し不浸透性の非多孔性基板を使用していた。溶媒に対し不浸透性の非多孔性基板を使用することは、例えば不均一な触媒層の厚さ及びマッドクラッキングなどの問題を与えた。上述したように、多孔性基板は、溶媒の除去のため増大した表面積を提供する。これは、触媒スラリーのより均一な乾燥工程を通して収縮を減少させ、より均一な電極フィルムを提供する。更に加えて、従来技術のプロセスにより作られた電極は、比較的より高い温度及び圧力で膜に高温プレスされる。これは、イオノマーを陽子を加えられた形態から、ナトリウムイオン又はカリウムイオンの形態に転化させ、引き続いて、陽子を加えられた形態に再び転化させる工程を要求していた。これらは、浪費生産物の引き続く取り扱いを必要とする、時間浪費工程となり得る。本発明は、それらの追加の処理工程を回避している。

【0052】要約すると、本発明は、過剰なマッドクラッキングの発生を緩和し、即ち、減少させることによって、良好な性能へと導く、ロバストな電極を備えた膜電極アセンブリを製造する方法を提供する。

【0053】本発明は、その幾つかの実施形態の観点から説明されたが、本発明は上記説明に限定されるもので

はなく、請求の範囲に記載された範囲によってのみ画成される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明に係る膜電極アセンブリを有する燃料電池の概略的な分解図である。

【図 2】図 2 は、本発明に係る膜電極アセンブリの断面の模式図である。

【図 3】図 3 は、図 2 と同様な膜電極アセンブリの模式図であり、グラファイトシートを有する。

【図 4】図 4 は、図 2 のカソード側の 1 部分の拡大図を示す模式図である。

【図 5】図 5 は、多孔性基板上的の電極層を示す模式図である。

【図 6】図 6 は、多孔性基板に電極前駆スラリーを塗布し、該スラリーを乾燥し、膜に該電極を高温押圧し、シートを MEA から剥がすプロセスの模式図である。

【図 7】図 7 は、第 1 の多孔性基板シート、アノード、膜、カソード及び第 2 の多孔性基板シートを順番に示した模式図である。

【図 8】図 8 は、図 7 に類似した形態を示し、該形態は、各々の多孔性基板シートのいずれの側にも多孔性裏張り材料を有する。

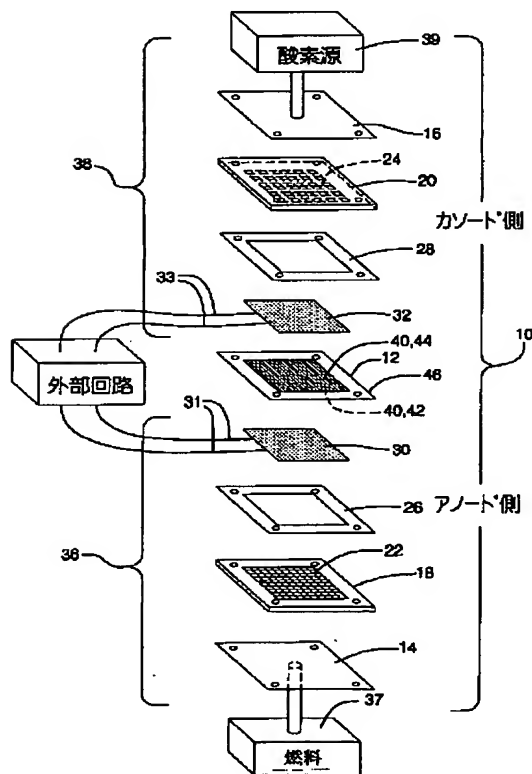
【図 9】図 9 は、進歩的プロセス A 及び B により形成さ

れた膜電極アセンブリに対する電流密度の関数として電池ポテンシャルを、従来技術の方法を使用して形成された膜電極アセンブリと比較して示した図である。

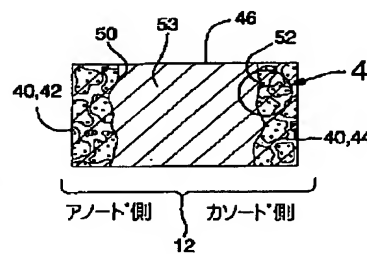
【符号の説明】

- 10 燃料電池
- 12 膜電極アセンブリ
- 40 多孔性電極
- 42 アノード
- 44 カソード
- 46 固体ポリマー電解質 (SPE) 膜
- 50、52 電解質膜の両表面
- 53 中間膜領域
- 60 細かく分割された炭素粒子
- 62 非常に細かく分割された触媒粒子
- 64 陽子伝達材料
- 70 インク
- 72 支持体 (第 1 の多孔性基板層)
- 73 インク/微細多孔性基板のインターフェース
- 74 触媒層の頂部
- 76 インク/空気インターフェース
- 78 多孔性裏張り材料 (第 2 の多孔性裏張り層)
- 80、82 グラファイトシート

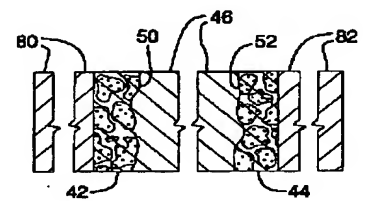
【図 1】



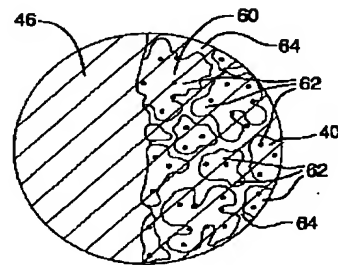
【図 2】



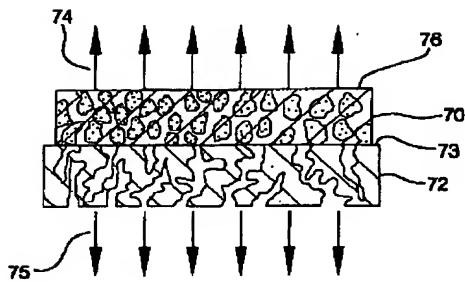
【図 3】



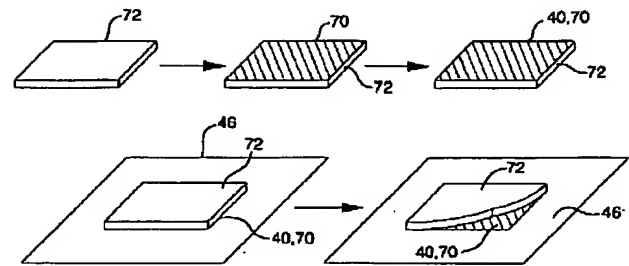
【図 4】



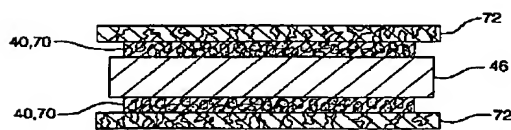
【図5】



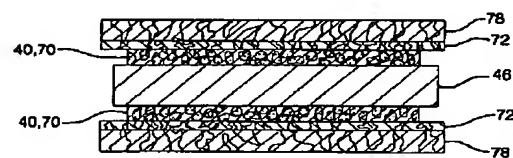
【図6】



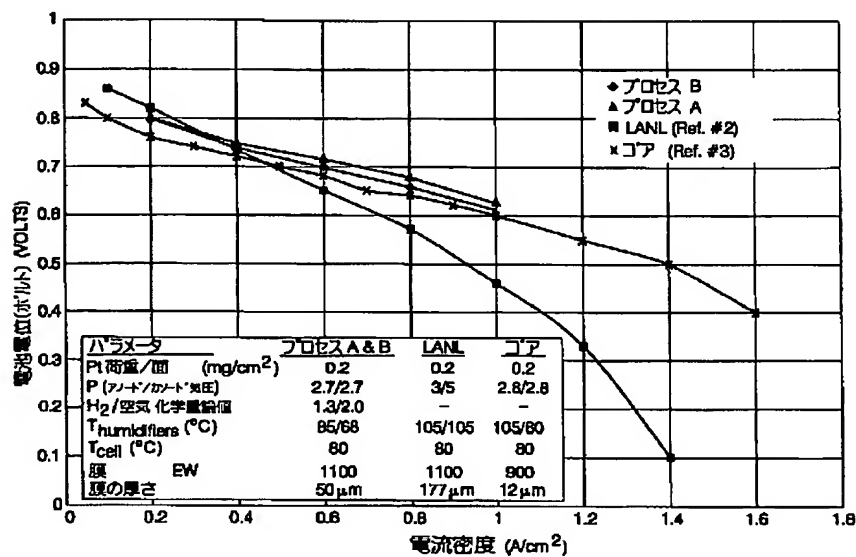
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 ヒューバート・ギヤステイガー
アメリカ合衆国ニューヨーク州14607, ロ
チェスター, マーシャル・ストリート
61, ナンバー 1

(72)発明者 マーク・エフ・マティアス
アメリカ合衆国ニューヨーク州14534, ピ
ッツフォード, ライダー・カップ・サーク
ル 12

(72)発明者 マイケル・スコツァファバ
アメリカ合衆国ニューヨーク州14613, ロ
チェスター, セネカ・パークウェイ 740

F ターム(参考) 5H018 AA06 BB01 BB03 BB06 BB08
BB12 DD08 EE02 EE03 EE05
EE18 HH01 HH03 HH04 HH05
HH08 HH09 HH10
5H026 AA06 BB01 BB02 BB03 BB04
BB08 CX05 EE02 EE05 EE19
HH01 HH03 HH04 HH05 HH08
HH09 HH10



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10189004 A**(43) Date of publication of application: **21.07.98**

(51) Int. Cl.

H01M 4/88
H01M 4/86
H01M 4/92
H01M 8/10

(21) Application number: **08358186**(71) Applicant: **TOKYO GAS CO LTD**(22) Date of filing: **27.12.96**(72) Inventor: **SEKI TSUTOMU****(54) ELECTRODE FOR FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve performance of a cell while preventing drying of a film in the neighbourhood of an electrolyte film and condensation of water produced in an area apart from the film, by making multi-layers of catalyzer particles using carrier particles which are weaker in water repellency as they are closer to the electrolyte film while using plural carrier particles with different water repellency.

SOLUTION: An electrode contains catalyzer particles, electrolyte and water repellent agent. The catalyzer particles are composed of carrier particles with an

active metal, preferably platinum, carried on them. Carbon particles are used for the carrier particles, however their water repellency is not uniform. The catalyzer particles are composed by using particles with different water repellency and making each particle to carry an active metal. The each catalyzer particle is then laid on a porous base material one by one. The porous base material is to become a difusing layer in the electrode, and it is effective to use water repellent carbon paper. The catalyzer particles are laid on the base material by successive pressure filtration of suspension containing each of the catalyzer particles in order.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO